

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/090280 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 67/343, 69/757 // C07B 61/00

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/005614

(22) 国際出願日:

2005年3月18日 (18.03.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-082145 2004年3月22日 (22.03.2004) JP
特願2004-082146 2004年3月22日 (22.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉川 享志 (YOSHIKAWA, Kouji) [JP/JP]; 〒5600021 大阪府豊中市本町9-5-1 Osaka (JP).

(74) 代理人: 横本 雅之, 外 (ENOMOTO, Masayuki et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

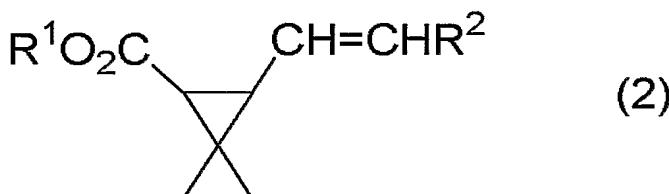
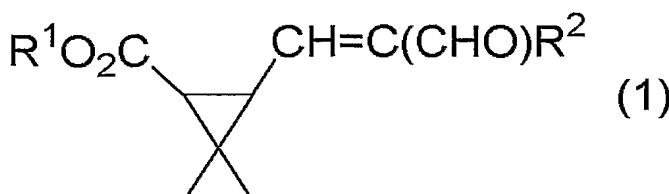
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF (1-ALKENYL)CYCLOPROPANES

(54) 発明の名称: (1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法



(57) Abstract: A process for the production of (1-alkenyl)cyclopropanes represented by the general formula (2): [wherein R¹ and R² are each independently hydrogen, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, or optionally substituted aralkyl] by bringing a (2-formyl-1-alkenyl)cyclopropane represented by the general formula (1): [wherein R¹ and R² are each as defined above] into contact with a palladium catalyst.

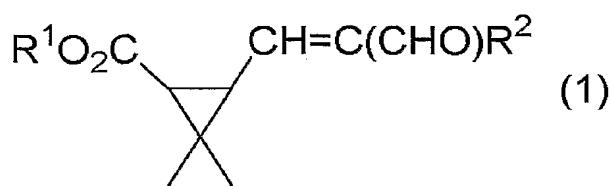
WO 2005/090280 A1

/統葉有/

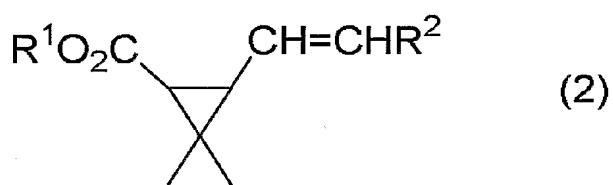


(57) 要約:

式 (1)



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。) で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を接触させることによる式 (2)



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ上記と同一の意味を表す。) で示される (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

明 細 書

(1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法

技術分野

5 本発明は、ピレスロイド系家庭用防疫薬、あるいは殺虫剤の合成中間体として、重要な化合物である(1-アルケニル)シクロプロパン化合物の製造方法およびその製造中間体の製造方法に関する。

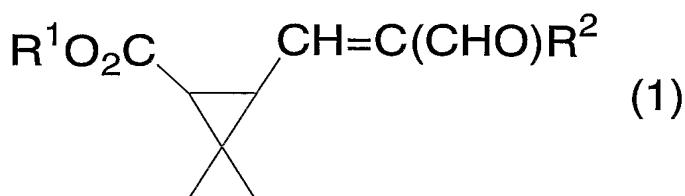
背景技術

2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エステルのような(1-アルケニル)シクロプロパン化合物は、例えば、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤の合成中間体として、重要な化合物であり、その製造方法としては、例えば、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エステルのようなホルミルシクロプロパン化合物に対して、Wittig反応を施す方法(例えば、非特許文献1参照。)等が知られている。しかし、高価なWittig試剤を過剰量用いること、およびリン廃棄物による環境負荷等の問題点があり、かかる方法は工業的な製造方法としては満足できるものではなかった。

非特許文献1: J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970)

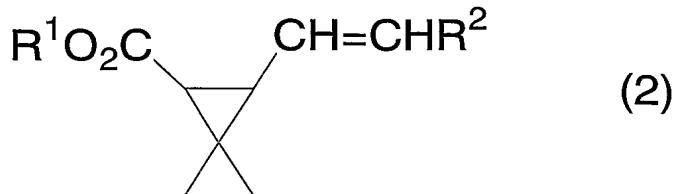
発明の開示

20 本発明によれば、ピレスロイド系家庭用防除薬、殺虫剤等の合成中間体として重要な化合物である（1-アルケニル）シクロプロパン化合物を工業的に有利に製造することができる。
すなわち本発明は、式（1）：



25 (式中、R¹ および R² は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてよいアルキル基、置換されていてよいアルケニル基、置換されていてよいアルキニル基、置

換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。) で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を接触させることによる式 (2) :



5

(式中、R¹ および R² は、それぞれ上記と同一の意味を表す。)

で示される (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法、および前記式 (1) の新たな製造方法等に関する。

10 発明を実施するための最良の形態

まず、式 (1) で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (以下、(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (1) と略記する。) について説明する。

(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (1) の式中、R¹ で示される、置換されていてもよいアルキル基のうち、無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。また、これらのアルキル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えば 2-フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-ベンジルオキシエチル基等が挙げられる。

R¹ で示される置換されていてもよいアルケニル基のうち、無置換のアルケニル基としては、

例えば2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基等の炭素数2～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルケニル基が挙げられる。また、これらのアルケニル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、5 t e r t-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；フェニル基、ナフチル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等の置換されていてもよいアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルケニル基としては、例えば3-フルオロ-2-プロペニル基、3,3-ジフルオロ-2-プロペニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、4-フェノキシ-2-ブテニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブテニル基、3-フェニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

R¹で示される置換されていてもよいアルキニル基のうち、無置換のアルキニル基としては、例えば2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基等の炭素数2～10の直鎖状、分枝鎖状のアルキニル基が挙げられる。また、これらのアルキニル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t e r t-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；フェニル基、ナフチル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等の置換されていてもよいアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキニル基としては、例えば4-フルオロ-2-ブチニル基、4-メトキシ-2-ブチニル基、4-フェノキシ-2-ブチニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブチニル基等が挙げられる。

R¹で示される置換されていてもよいアリール基のうち、無置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基が挙げられる。また、これらのアリール基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t e r t-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；上記置換されていてもよいアルキル基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、

4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基等が挙げられる。

R¹で示される置換されていてもよいアラルキル基とは、上記置換されていてもよいアルキル基と上記置換されていてもよいアリール基とから構成される基を表す。好ましいものとしては、炭素数7～8の無置換のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）または、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基）、炭素数1～3のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など）および炭素数2～3のアルコキシアルキル基（例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等）からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。さらに詳しくは、例えばベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

R¹としては、好ましくは、炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基、炭素数7～8の無置換のアラルキル基または、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基および炭素数2～3のアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。上記炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基のなかでも炭素数1～4の直鎖状アルキル基がさらに好ましい。

R²で示される置換されていてもよいアルキル基のうち、無置換のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の炭素数1～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルキル基が挙げられる。また、これらのアルキル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基（好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基）；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェノキ

シカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えば2-フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-ベンジルオキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基等が挙げられる。

R²で示される置換されていてもよいアルケニル基のうち、無置換のアルケニル基としては、例えばビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、2-プロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、2-シクロヘキセニル基等の炭素数2～10の直鎖状、分枝鎖状もしくは環状のアルケニル基が挙げられる。また、これらのアルケニル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-メトキシカルボニルフェニル基等の置換されていてもよいアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルケニル基としては、例えば3,3,3-トリフルオロー-1-プロペニル基、3,3-ジフルオロー-2-プロペニル基、4-メトキシ-2-ブテニル基、4-フェノキシ-2-ブテニル基、4-ベンジルオキシ-2-ブテニル基、2-フェニルビニル基、3-フェニル-2-プロペニル基、3-メトキシカルボニル-2-プロペニル基等が挙げられる。

R²で示される置換されていてもよいアルキニル基のうち、無置換のアルキニル基としては、例えばエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基、2-ペンチニル基、4-メチル-2-ペンチニル基等の炭素数2～10の直鎖状、分枝鎖状のアルキニル基が挙げられる。また、これらのアルキニル基は、例えばフッ素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n

—プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n—ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*t e r t*—ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；フェニル基、ナフチル基、4—フルオロフェニル基、2—メチルフェニル基、4—メトキシフェニル基、4—フェノキシフェニル基、4—メトキシカルボニルフェニル基等の置換されていてもよいアリール基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキニル基としては、例えば3—フルオロ—ヨープロピニル基、2—フェニルエチニル基、4—メトキシ—2—ブチニル基、4—フェノキシ—2—ブチニル基、4—ベンジルオキシ—2—ブチニル基、4—メトキシカルボニル—2—ブチニル基等が挙げられる。

R^2 で示される置換されていてもよいアリール基のうち、無置換のアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリーフレ基が挙げられる。また、これらのアリール基は、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、n—プロピル基、イソプロピル基、n—ブチル基、イソブチル基、*s e c*—ブチル基、*t e r t*—ブチル基、n—ペンチル基、シクロペンチル基、n—ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基、2—フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2—メトキシエチル基、2—エトキシエチル基、2—フェノキシエチル基、2—ベンジルオキシエチル基、2—メトキシカルボニルエチル基等の置換されていてもよいアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、ヨープロポキシ基、イソプロポキシ基、n—ブトキシ基、イソブトキシ基、*t e r t*—ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n—プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、n—ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*t e r t*—ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；フェノキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基；ベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基；ベンジルオキシカルボニル基等のアラルキルオキシカルボニル基；などの置換基で置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアリール基としては、例えば4—フルオロフェニル基、2—メチルフェニル基、4—メトキシフェニル基、4—フェノキシフェニル基、4—メトキシカルボニルフェニル基等が挙げられる。

R^2 で示される置換されていてもよいアラルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、n—プロピル基、イソプロピル基、n—ブチル基、イソブチル基、*s e c*—ブチル基、*t e r t*—

ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、メンチル基、2-フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-フェノキシエチル基、2-ベンジルオキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基等の置換されていてもよいアルキル基と、例えばフェニル基、ナフチル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、4-メトキシカルボニルフェニル基等の置換されていてもよいアリール基とから構成される基が例示される。さらに詳しくは、炭素数7～8の無置換のアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基等）または、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基）、炭素数1～3のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など）および炭素数2～3のアルコキシアルキル基（例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等）からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、メチルベンジル基、メトキシベンジル基、フェノキシベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジル基等が挙げられる。

好みしいR²としては、

直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、炭素数3～5のアルケニル基または炭素数3～5のアルキニル基、

20 フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、

フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルケニル、およびフッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルキニル基が挙げられる。

25 上記（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）において、R²が水素原子またはメチル基である化合物が、Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, (1974), (21), 2470-4, Pesticide Science (1986), 17(6), 621-30, CAS No. 100520-73-8, EP33259, Pesticide Science (1986), 17(6), 621-30, Proc. Japan Acad. (1956), 32 353-5、およびCAS No.93807-76-2などに開示されている。

(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (1) において、R²が水素原子またはメチル基以外のものを表すとき、(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (1) は、新規な化合物である。

(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物 (1) の具体例としては、例えば

2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチル、

5 2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル) シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1, 3-ヘキサジエニル) シクロプロパンカルボン酸エチル、

10 2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル) シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-1-ブテン-3-イニル) シクロプロパンカルボン酸エチル、

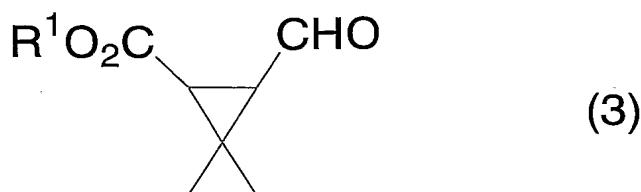
2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル) シクロプロパンカルボン酸、

15 2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-2-フェニルエテニル) シクロプロパンカルボン酸エチル、

20 2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(2-ホルミル-3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸エチル等が挙げられる。

かかる(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物(1)には、そのシクロプロパン環上に2つの不斉炭素原子および二重結合を有しており、8種類の立体異性体が存在するが、本発明の方法には、その単独の異性体、または任意の割合の混合物のいずれも、使用することができる。

25 かかる(2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物(1)の製造法としては特に限定されるものではなく、例えば、二酸化セレンを用いて菊酸エステルを酸化する方法(例えば、J. Chem. Soc. (C), 1076 (1970) 参照。)等の公知の方法を用いてもよいが、毒性の高い二酸化セレンの使用が回避できる点において、式(3):



(式中、R¹ は上記と同一の意味を表す。)

で示されるホルミルシクロプロパン化合物（以下、ホルミルシクロプロパン化合物（3）と略記する。）と式（4）：

5



(式中、R² は上記と同一の意味を表す。)

で示されるアルデヒド化合物（以下、アルデヒド化合物（4）と略記する。）との反応による方法が、殊に工業的製造方法として好ましい。

10 ホルミルシクロプロパン化合物（3）とアルデヒド化合物（4）との反応は、通常、両者を塩基の存在下で反応させることにより実施される。

ホルミルシクロプロパン化合物（3）としては、例えば2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソプロピル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸イソブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸t e r t -ブチル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-プロペニル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-プロピニル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（1-ナフチル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2-ナフチル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（3-フェノキシベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル）、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸（2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-

メチルベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロー-4-メトキシメチルベンジル)等が挙げられる。

かかるホルミルシクロプロパン化合物(3)には、そのシクロプロパン環上に2つの不斉炭素原子を有しており4種類の異性体が存在するが、本発明の方法には、その単独の異性体、または任意の割合の混合物のいずれも、使用することができる。

アルデヒド化合物(4)としては、例えばアセトアルデヒド、プロパナール、ブタナール、ヘキサンアール、シクロヘキシリアルアセトアルデヒド、3-メチルブタナール、3, 3-ジメチルブタナール、3, 3, 3-トリフルオロプロパナール、3-メトキシプロパナール、フェニルアセトアルデヒド、3-フェニルプロパナール、トランス-3-ヘキセナール、トランス-4-フェニル-3-ブチナール、3-ブチナール、3-ペンチナール、4-ペンチナール、4-フェニル-3-ブチナール等が挙げられる。

アルデヒド化合物(4)の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物(3)に対して、通常0.7～5モル倍の範囲で目的が達せられるが、好ましくは1～2モル倍程度の範囲である。

本反応に用いられる塩基としては、例えばナトリウムメトキシド、カリウムtert-ブロキシド等のアルカリ金属アルコキシド；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等の2級アミン；n-ブチルアミン、n-ヘキシリルアミン、アニリン等の1級アミン；などが挙げられる。なかでも1級または2級アミン化合物が好ましく、さらに好ましくはピロリジンまたはピペリジンが用いられる。1級または2級アミン化合物を用いる場合は、反応系中で、後述する酸と塩を形成していてもよい。塩基の使用量は、ホルミルシクロプロパン化合物(3)に対して、通常、0.05～1モル倍の範囲で目的が達せられるが、好ましくは0.1～0.5モル倍程度の範囲である。

本反応において、塩基として1級または2級アミン化合物を使用する場合、反応性を向上させるために、酸の共存下に実施することもできる。この場合に共存させる酸は、通常、ブレンステッド酸であり、例えりん酸、炭酸等の無機酸；酢酸、プロパン酸、ヘキサン酸等の飽和脂肪族カルボン酸；安息香酸、サリチル酸等の芳香族カルボン酸；マレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸；マンデル酸、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸；3,

1-ジメチルシクロプロパン-1, 2-ジカルボン酸、3-(メトキシカルボニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸等のホルミルシクロプロパン化合物(3)が酸化された構造を有するシクロプロパンカルボン酸；などが挙げられる。好ましくは、飽和脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、シクロプロパンカルボン酸等のカルボン酸である。かかる酸の使用量は、通常、1級または2級アミン化合物に対して0.01～2モル倍であり、好ましくは、0.05～1モル倍程度である。

ホルミルシクロプロパン化合物(3)とアルデヒド化合物(4)との反応は、不活性溶媒を用いることなく実施することもできるが、通常は不活性溶媒の存在下で実施する。かかる溶媒としては、例えば、水；トルエン、キシレン、メシチレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素溶媒；酢酸エチル、炭酸ジメチル等のエステル溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール溶媒；などが例示される。かかる溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。かかる溶媒の使用量は特に制限されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(3)に対して、通常0.5～10重量倍、好ましくは1～5重量倍程度である。

反応温度は、通常-20～120°Cの範囲であり、好ましくは0～70°C程度の範囲である。

本反応における混合順序は特に限定されないが、ホルミルシクロプロパン化合物(3)と塩基を必要により溶媒に溶解させた混合液中に、アルデヒド化合物(4)を加えていくことが好ましい。その場合、アルデヒド化合物(4)は、そのまま用いてもよいし、上記反応溶媒に希釈して用いてもよい。アルデヒド化合物(4)は通常1時間以上、好ましくは3時間以上かけて加えられ、その上限は特に制限されず、生産性等を考慮して、適宜選択すればよい。塩基として1級または2級アミン化合物を使用し、酸の存在下に実施する場合には、アルデヒド化合物(4)を加える前の混合液と予め混合しておくことが好ましい。

反応終了後、反応溶媒として、例えばトルエン、シクロヘキサン、モノクロロベンゼン等の水と混和しない溶媒を用いた場合は、反応により生成した水を分液により取り除くことにより；例えばアセトニトリル、メタノール等の水と混和する溶媒を用いた場合は、濃縮により水と混合する溶媒を取り除いた後、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて

抽出操作を行うことにより；不活性溶媒を用いることなく反応を実施した場合は、例えばトルエン、キシレン等の水と混和しない溶媒を用いて抽出操作を行うことにより；それぞれ目的とする（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）を含む有機層を得ることができる。得られた（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）を含む有機層を、必要に応じて、例えば水、炭酸ナトリウム水溶液等で洗浄した後、溶液のまま後述する脱カルボニル化反応に供してもよいし、濃縮処理することにより（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）を得た後、脱カルボニル化反応に供してもよい。得られた（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）は、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段によりさらに精製してから脱カルボニル化反応に供することもできる。

（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）の製造において、原料として光学活性なホルミルシクロプロパン化合物（3）を用いることにより、生成物として、通常、光学活性な（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）が得られる。

次に、（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）にパラジウム触媒を接触させることにより、式（2）で示される（1-アルケニル）シクロプロパン化合物（以下、（1-アルケニル）シクロプロパン化合物（2）と略記する。）を得る脱カルボニル化反応について説明する。

パラジウム触媒としては、金属パラジウム；テトラキス（トリフェニルホスфин）パラジウム（0）、トリス（トリシクロヘキシルホスфин）パラジウム（0）、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）等の0価のパラジウム錯体；ビス（トリフェニルホスфин）パラジウム（I I）ジクロリド、ビス（トリシクロヘキシルホスфин）パラジウム（I I）ジクロリド、ビス（ベンゾニトリル）パラジウム（I I）ジクロリド、ビス（アセトニトリル）パラジウム（I I）ジクロリド、ジクロロ（1, 5-シクロオクタジエン）パラジウム（I I）、[1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン] パラジウム（I I）ジクロリド、パラジウム（I I）アセチルアセトナート等の2価のパラジウム錯体；酢酸パラジウム（I I）、トリフルオロ酢酸パラジウム（I I）、塩化パラジウム（I I）、硝酸パラジウム（I I）、ヨウ化パラジウム（I I）等の二価のパラジウム塩；パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカアルミナ、パラジウム／シリカ、パラジウム／アルミナ、酢酸パラジウム（I I）／シリカ等の固体担持パラジウム；などが例示される。

パラジウム触媒（固体担持パラジウムについては、パラジウム原子として）の使用量は、（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）に対して通常0.01～10モル%の範囲で目的が達せられるが、好ましくは0.2～5モル%程度の範囲である。

（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）の脱カルボニル化反応は、
5 不活性溶媒を用いることなく実施することもできるが、通常は不活性溶媒の存在下で実施する。
かかる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、シメン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ヘキサデカン等の脂肪族炭化水素溶媒；ヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、ヘキサデセン、シクロヘキセン、シクロドデセン等の不飽和脂肪族炭化水素溶媒；酢酸エチル、オクタン酸エチル等のエステル溶媒；ジクロロエタン、四塩化炭素、塩化オクチル等のハロゲン化脂肪族炭化水素溶媒；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル溶媒；tert-ブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジヘキシルエーテル等のエーテル溶媒；メチルイソブチルケトン、5-ノナノン等のケトン溶媒；などの単独もしくは混合溶媒が例示される。その使用量としては特に制限はないが、（2-ホルミル-1-アルケニル）シクロプロパン化合物（1）に対して通常0.5～100重量倍、好ましくは1～10重量倍程度である。
10
15

水分を含むパラジウム触媒を用いる場合は、触媒と上記反応溶媒とを混合し、共沸脱水等の手段を用いて、予め水分を除去しておいてもよい。

反応温度は、通常70～250°Cであり、好ましくは100～180°C程度である。反応時間は、反応温度によって異なるが、通常3～30時間程度である。

20 本反応は、通常、常圧条件下で行うが、用いる溶媒の沸点以上の反応温度で行う場合には、加圧条件下で実施してもよい。

脱カルボニル化反応後、生成物を蒸留するか、あるいは固体担持触媒の場合には濾過操作を行い、パラジウム触媒を除去することにより、（1-アルケニル）シクロプロパン化合物（2）あるいはその溶液を得ることができる。得られた（1-アルケニル）シクロプロパン化合物（2）あるいはその溶液は、濃縮、蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

かくして得られる（1-アルケニル）シクロプロパン化合物（2）としては、例えば2,2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2,2-ジメチル-3-(1-プロペニル)

シクロプロパンカルボン酸エチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-プロピル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソプロオピル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸n-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸イソブチル、
5 2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸tert-ブチル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロペニル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-プロピニル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸フェニル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(1-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2-ナフチル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸ベンジル、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(3-フェノキシベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジル)、
10 2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオ-4-メチルベンジル)、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸(2, 3, 5, 6-テトラフルオ-4-メトキシメチルベンジル)、
15 2, 2-ジメチル-3-(1-ヘキセニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1-ヘキセニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1-ヘキセニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、
20 2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(3, 3, 3-トリフルオロー-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、
25 2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2, 2-ジメチル-3-(1, 3-ヘキサジエニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、
2, 2-ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸、2, 2-

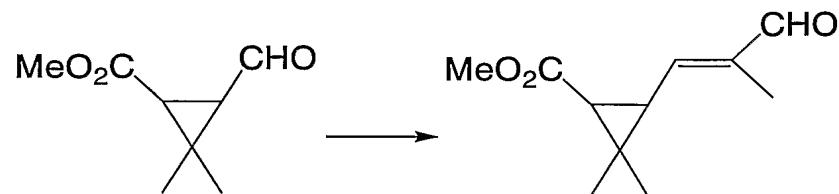
ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2,2-ジメチル-3-(1-ブテン-3-イニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、
 2,2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2,2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸エチル、
 2,2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸、2,2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル、2,2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸エチル等が挙げられる。

10 本脱カルボニル化反応において、原料として(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物(1)を用いることにより、生成物として、通常、光学活性な(1-アルケニル)シクロプロパン化合物(2)が得られる。

実施例

15 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。なお、分析はガスクロマトグラフィーにより行い、各純度は面積百分率(%)により、各含量は内部標準法(重量%)により、またZ/E比は面積百分率により、それぞれもとめた。

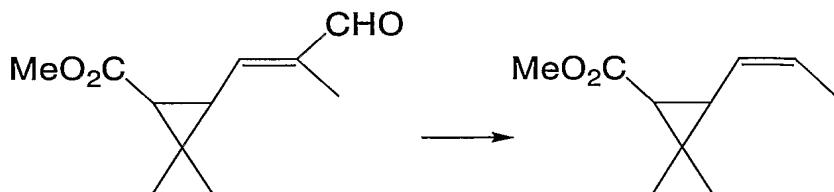
実施例1



20 2,2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液441.9g(含量:30.5重量%)にピロリジン9.6gおよび80%酢酸10.8gを加えた後、プロパナール67.4gを内温55°Cで10時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水42gで3回洗浄、分液し、次いで10重量%炭酸ナトリウム水溶液14gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理した。更に水100gを加え減圧下で濃縮し副生成物の2-メチル-2-ペンテナールを除去した後、キシ

レン 100 g を加え減圧下で濃縮し、2, 2-ジメチル-3-[(1 E)-2-ホルミル-1-プロペニル] シクロプロパンカルボン酸メチルを含むキシレン溶液 183. 2 g を得た。含量 85. 7 重量%、収率 93 % であった。

5 実施例 2



5 重量%パラジウム／カーボン（50 重量%含水品）2. 40 g とキシレン 36 g とを混合し、140 °C に昇温し、共沸脱水により水分を除去した。そこへ、実施例 1 で得られた 2, 2-ジメチル-3-[(1 E)-2-ホルミル-1-プロペニル] シクロプロパンカルボン酸メチルのキシレン溶液（含量：85. 7 重量%）26. 8 g とキシレン 6 g を加え、150 °C まで昇温し、同温度で 14 時間加熱還流した。冷却後、パラジウム／カーボンを濾過により取り除き、更に濾過残渣をキシレンで洗浄することにより、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチルを含むキシレン溶液 88. 5 g を得た。含量 21. 5 重量%、収率 96 %、転化率 98 %、二重結合の Z/E = 97/3 であった。

15 実施例 3

2, 2-ジメチル-3-[(1 E)-2-ホルミル-1-プロペニル] シクロプロパンカルボン酸メチル 0. 50 g を p-シメン 2. 4 g に溶解し、テトラキストリフェニルホスфин パラジウム (0) を 0. 033 g 加え、180 °C に昇温し、同温度で 9. 5 時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチル 0. 24 g を含む溶液を得た。収率 56 %、転化率 73 %、二重結合の Z/E = 96/4 であった。

実施例 4

2, 2-ジメチル-3-[(1 E)-2-ホルミル-1-プロペニル] シクロプロパンカルボン酸メチル 0. 20 g をヘキサデカン 2. 0 g に溶解し、トリリストリシクロヘキシルホスフ インパラジウム (0) を 0. 007 g 加え、180 °C に昇温し、同温度で 11 時間攪拌したと

ころ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0. 10 gを含む溶液を得た。収率58%、転化率83%、二重結合のZ/E=94/6であった。

実施例5

5 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル0. 20 gをヘキサデセン2. 0 gに溶解し、酢酸パラジウム(I I)を0. 021 g加え、180℃に昇温し、同温度で11時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0. 14 gを含む溶液を得た。収率82%、転化率91%、二重結合のZ/E=94/6であった。

10

実施例6

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル0. 21 gをヘキサデセン2. 0 gに溶解し、16. 6重量%酢酸パラジウム(I I)シリカを0. 066 g加え、180℃に昇温し、同温度で1. 5時間攪拌したところ、15 2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0. 16 gを含む溶液を得た。収率89%、転化率99%、二重結合のZ/E=92/8であった。

実施例7

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル0. 21 gをヘキサデセン2. 0 gに溶解し、5重量%パラジウム/アルミナを0. 10 g加え、160℃に昇温し、同温度で6. 5時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0. 16 gを含む溶液を得た。収率89%、転化率99%、二重結合のZ/E=95/5であった。

25 実施例8

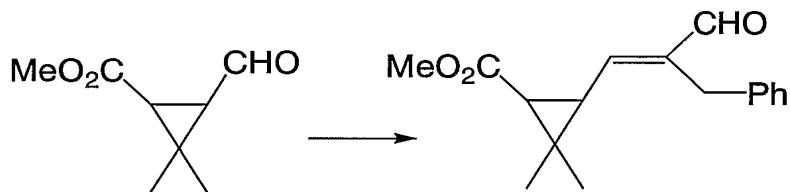
2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル0. 21 gをヘキサデセン2. 0 gに溶解し、5重量%パラジウム/アルミナを0. 057 g加え、160℃に昇温し、同温度で11時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0. 15 gを含む溶液を得た。収

率8.3%、転化率9.1%、二重結合のZ/E=9.9/1であった。

実施例9

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチル0.21gをヘキサデカン2.0gに溶解し、5重量%パラジウム/カーボン(5.0重量%含水品)を0.11g加え、180℃まで昇温し、同温度で7.5時間攪拌したところ、2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル)シクロプロパンカルボン酸メチル0.14gを含む溶液を得た。収率7.8%、転化率9.4%、二重結合のZ/E=9.9/1であった。

10 実施例10



2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル10.4g(含量: 98.7重量%)にトルエン11g、ピロリジン0.71gと酢酸0.62gを加えた後、3-フェニルプロパナール11.2gとトルエン21gとの混合溶液を内温55℃で6時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水10gで2回洗浄、分液し、次いで10重量%炭酸ナトリウム水溶液10gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理することにより、油状物21.4gを得た。シリカゲルカラム(ヘキサン:エーテル=10:2)により精製するし、濃縮処理することにより、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-3-フェニル-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物11.2gが得られた。濃縮処理は、いずれも安定剤として2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール約5mgを添加して実施した。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-3-フェニル-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの純度: 97.3%

収率: 61%

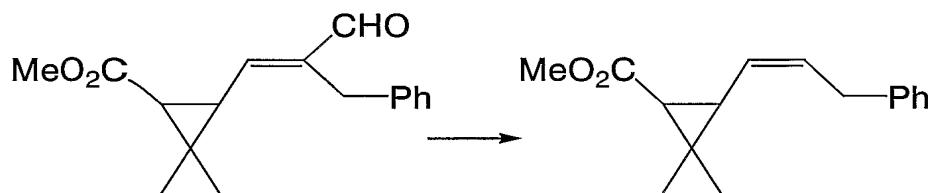
¹H-NMR (300MHz, CDCl₃) δ 1.23 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.

25 8.6 (d, J=5.2Hz, 1H), 2.48 (dd, J=5.2, 10.2Hz, 1H), 3.

6.6 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 3.69 (s, 3H), 3.78 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 6.23 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 7.13–7.27 (m, 5H), 9.41 (s, 1H)

^{13}C -NMR (75.4 MHz, CDCl_3) δ 20.3, 22.3, 29.8, 31.2, 533.3, 37.1, 51.9, 126.1, 128.4, 128.5, 139.2, 144.1, 152.9, 171.0, 193.4

実施例 1-1



5 重量%パラジウム／カーボン (50 重量%含水品) 0.82 g とキシレン 11 g とを混合
10 し、140°C に昇温し、共沸脱水により水分を除去した。そこへ、実施例 1-0 で得られた 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-3-フェニル-2-ホルミル-1-プロペニル] シクロプロパンカルボン酸メチル 5.01 g (純度 97.3%) を加え、150°C まで昇温し、同温度で 7 時間加熱還流した。パラジウム／カーボンを濾過で取り除いた後、濾液を減圧濃縮することにより、油状物 4.69 g を得た。シリカゲルカラム (ヘキサン:酢酸エチル = 100:3)
15 により精製することにより、2, 2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチルを得た。

2, 2-ジメチル-3-(3-フェニル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボン酸メチルの純度: 78.2%

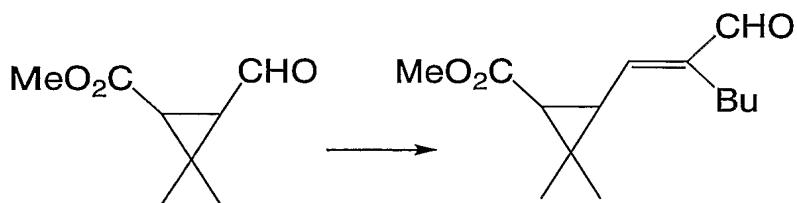
収率: 65%

20 ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 1.16 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 1.53 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H) 2.24–2.29 (m, 1H), 3.49 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.68 (s, 3H), 5.20–5.27 (m, 1H), 5.67–5.76 (m, 1H), 7.16–7.33 (m, 5H)

^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3) δ 20.4, 22.2, 28.8, 31.7, 34.1, 35.0, 51.6, 126.0, 127.3, 128.4, 128.5, 131.

3, 140. 7, 172. 6

実施例 12



5 2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル 10. 8 g (含量: 9
6. 9 重量%) にトルエン 12 g、ピロリジン 0. 72 g と酢酸 0. 62 g を加えた後、ヘキ
サナール 8. 69 g とトルエン 17 g との混合溶液を内温 55°C で 6 時間かけて滴下した。同
温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 10 g で 2 回洗浄、分液し、次い
で 10 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下
10 で濃縮処理することにより、油状物 20. 1 g を得た。シリカゲルカラム (ヘキサン: エーテ
ル = 10 : 1) により精製し、濃縮処理することにより、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-
2-ホルミル-1-ヘキセニル] シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物 14. 1 g
を得た。濃縮処理は、いずれも安定剤として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール
約 5 mg を添加して実施した。

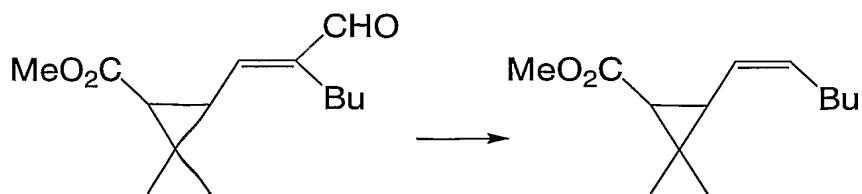
15 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-ヘキセニル] シクロプロパンカルボ
ン酸メチルの純度: 98. 1 %

収率: 87 %

¹H-NMR (300 Hz, CDCl₃) δ 0. 88-0. 93 (m, 3H), 1. 24-1.
43 (m, 4H), 1. 28 (s, 3H), 1. 35 (s, 3H), 1. 86 (d, J=5. 2 H
20 z, 1H), 2. 30-2. 42 (m, 3H), 3. 72 (s, 3H), 6. 11 (d, J=1
0. 1 Hz, 1H), 9. 33 (s, 1H)

¹³C-NMR (75. 4 MHz, CDCl₃) δ 13. 9, 20. 4, 22. 4, 23. 8,
30. 9, 31. 0, 33. 0, 36. 9, 51. 9, 145. 5, 151. 7, 171. 3,
193. 9

実施例1 3



5 重量%パラジウム／カーボン（50 重量%含水品）0. 92 g とキシレン11 g とを混合し、140℃に昇温し、共沸脱水により水分を除去した。そこへ、実施例1 2で得られた2, 5 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-ヘキセニル]シクロプロパンカルボン酸メチル5. 04 g（純度98. 1%）を加え、150℃まで昇温し、同温度で30時間加熱還流した。パラジウム／カーボンを濾過で取り除いた後、濾液を減圧濃縮することにより、油状物4. 32 gを得た。シリカゲルカラム（ヘキサン：エーテル=100:1）により精製することにより、2, 2-ジメチル-3-(1-ヘキセニル)シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物3. 68 gを得た。

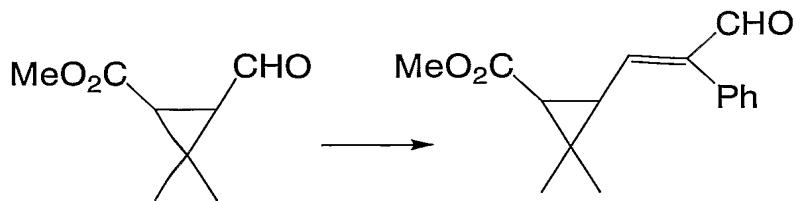
2, 2-ジメチル-3-(1-ヘキセニル)シクロプロパンカルボン酸メチルの純度：90. 8%

収率：77%

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 0. 86-0. 93 (m, 3H), 1. 14 (s, 3H) 1. 24-1. 39 (m, 4H), 1. 45 (d, J=5. 3 Hz, 1H), 2. 09-2. 17 (m, 3H), 3. 68 (s, 3H), 5. 05-5. 13 (m, 1H), 5. 46-5. 56 (m, 1H)

¹³C-NMR (67. 8 MHz, CDCl₃) δ 13. 9, 20. 3, 22. 1, 22. 2, 27. 4, 28. 6, 31. 7, 31. 9, 34. 9, 51. 4, 126. 1, 133. 1, 20 172. 7

実施例1 4



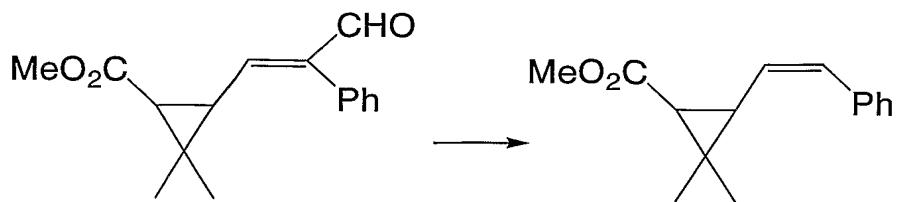
2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル 10. 3 g (含量: 9 8. 7 重量%) にトルエン 11 g、ピロリジン 0. 76 g と酢酸 0. 69 g を加えた後、50 重量% フェニルアセトアルデヒドのフタル酸ジエチル溶液 19. 9 g とトルエン 20 g との混合溶液を内温 55 °C で 6 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水 10 g で 2 回洗浄、分液し、次いで 10 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理することにより、油状物 29. 2 g を得た。シリカゲルカラム (ヘキサン:エーテル = 10 : 1) により精製し、濃縮処理することにより、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-2-フェニルエチニル] シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物 17. 6 g が得られた。濃縮処理は、いずれも安定剤として 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 約 5 mg を添加して実施した。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-2-フェニルエチニル] シクロプロパンカルボン酸メチルの純度: 94. 8 %

収率: 99 %

1H-NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 1. 27 (s, 3H), 1. 35 (s, 3H), 1. 94 (d, J = 5. 3 Hz, 1H), 2. 35 (dd, J = 5. 3, 10. 2 Hz, 1H), 3. 67 (s, 3H), 6. 36 (d, J = 10. 2 Hz, 1H), 7. 20-7. 45 (m, 5H), 9. 57 (s, 1H)

¹³C-NMR (67. 8 MHz, CDCl₃) δ 20. 1, 22. 4, 31. 5, 33. 8, 37. 3, 51. 8, 128. 1, 128. 2, 129. 6, 132. 0, 144. 7, 152. 8, 170. 8, 192. 4



5重量%パラジウム／カーボン（50重量%含水品）0.91gとキシレン11gとを混合し、140℃に昇温し、共沸脱水により水分を除去した。そこへ、実施例14で得られた2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-2-フェニルエテニル]シクロプロパンカルボン酸メチル4.93g（純度94.8%）を加え、150℃まで昇温し、同温度で3.5時間加熱還流した。パラジウム／カーボンを濾過で取り除いた後、濾液を減圧濃縮することにより、油状物4.43gを得た。シリカゲルカラム（ヘキサン：エーテル/40:1）により精製することにより、2,2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物3.57gを得た。

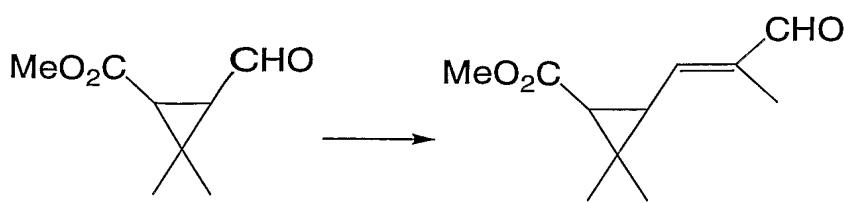
10 2,2-ジメチル-3-(2-フェニルエテニル)シクロプロパンカルボン酸メチルの純度：98.4%

収率：84%、二重結合のZ/E比：81/19

15 $^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) δ 1.21 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 1.56 (d, $J=5.3\text{ Hz}$, 1H), 2.39-2.44 (m, 1H), 3.67 (s, 3H), 5.41 (dd, $J=8.6, 11.6\text{ Hz}$, 1H), 6.53 (dd, $J=1.3, 11.6\text{ Hz}$, 1H), 7.19-7.37 (m, 5H)

20 $^{13}\text{C-NMR}$ (67.8MHz, CDCl_3) δ 20.1, 22.1, 29.5, 33.0, 35.6, 51.5, 126.9, 128.2, 128.5, 128.7, 131.6, 137.0, 172.2

実施例16



2,2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチル20.0g（含量：9

8. 0重量%)にトルエン20g、ピロリジン0.89gを加えた後、プロパナール8.0gとトルエン24gの混合溶液を内温60°Cで6時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水20gで2回洗浄、分液し、次いで20重量%炭酸ナトリウム水溶液20gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物25.1gを得た。

2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：91.5重量%

収率：93%

10

実施例17

2,2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液7.0g(含量：65.7重量%)にトルエン7g、ピペリジン0.78gおよび酢酸0.51gを加えた後、プロパナール5.5gとトルエン31gの混合溶液を内温40°Cで5時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水10gで2回洗浄、分液した後に、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物9.2gを得た。

2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：57.9重量%

収率：92%

実施例18

2,2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液5.4g(含量：65.7重量%)にトルエン4g、n-ブチルアミン0.32gおよび酢酸0.27gを加えた後、プロパナール3.9gとトルエン39gの混合溶液を内温40°Cで8時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水10gで2回洗浄、分液した後に、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2,2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物6.1gを得た。

gを得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：57.8重量%

収率：79%

5

実施例19

2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルのシクロヘキサン溶液51.0g（含量：34.1重量%）にピロリジン1.6g、酢酸1.2gを加えた後、プロパナール9.7gとシクロヘキサン17gの混合溶液を内温40℃で4時間かけて滴下した。

10 同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水9gで3回洗浄、分液し、次いで20重量%炭酸ナトリウム水溶液9gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物23.5gを得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン

15 酸メチルの含量：84.5重量%

収率：91%

実施例20

2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルのモノクロロベンゼン

20 溶液80.0g（含量：25.9重量%）にピロリジン1.9g、酢酸1.4gを加えた後、プロパナール11.5gとモノクロロベンゼン21gの混合溶液を内温40℃で4時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を分液除去し、有機層を水10gで3回洗浄、分液し、次いで20重量%炭酸ナトリウム水溶液10gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペ

25 ニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物28.3gを得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：88.0重量%

収率：96%

実施例 2 1

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 21.0 g (含量: 98.0 重量%) にアセトニトリル 42 g、ピロリジン 1.9 g および酢酸 1.4 g を加えた後、プロパナール 11.5 g とアセトニトリル 21 g の混合溶液を内温 40°C で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、アセトニトリルを減圧下で濃縮し、トルエン 210 g を加え、水 10 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で再度濃縮処理し、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物 27.1 g を得た。

10 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 76.7 重量%

収率: 80 %

実施例 2 2

15 2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチル 21.0 g (含量: 98.0 重量%) にメタノール 42 g、ピロリジン 1.9 g および酢酸 1.4 g を加えた後、プロパナール 11.5 g とメタノール 21 g の混合溶液を内温 40°C で 4 時間かけて滴下した。同温度で 1 時間保温後、メタノールを減圧下で濃縮し、トルエン 210 g を加え、水 10 g で 3 回洗浄、分液し、次いで 20 重量% 炭酸ナトリウム水溶液 10 g で 1 回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で再度濃縮処理し、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物 24.7 g を得た。

20 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量: 74.6 重量%

収率: 71 %

25

実施例 2 3

2, 2-ジメチル-3-ホルミル-シクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 6.5 g (含量: 65.7 重量%) にトルエン 4 g、ピロリジン 0.36 g および安息香酸 0.63 g を加えた後、プロパナール 2.6 g とトルエン 20 g の混合溶液を内温 40°C で 6 時間か

けて滴下した。同温度で1時間保温後、生成した水を取り除き、有機層を水20gで2回洗浄、分液し、次いで20重量%炭酸ナトリウム水溶液20gで1回洗浄、分液した後、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物6. 2gを得た。

5 2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：82. 0重量%

収率：94%

実施例24

10 2, 2-ジメチル-3-ホルミルシクロプロパンカルボン酸メチルのトルエン溶液 21. 1g (含量：40. 5重量%) に0℃にてメタノール26g、28重量%ナトリウムメチラートメタノール溶液6. 4gを加えた後、プロパナール6. 4gとメタノール6gの混合溶液を内温5℃で6. 5時間かけて滴下した。同温度で1時間保温後、10重量%塩酸6. 6g、水89gを加えた。トルエン20gで3回抽出し、得られた有機層を減圧下で濃縮処理し、2, 15 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルを含む油状物12. 4gを得た。

2, 2-ジメチル-3-[(1E)-2-ホルミル-1-プロペニル]シクロプロパンカルボン酸メチルの含量：55. 9重量%

収率：65%

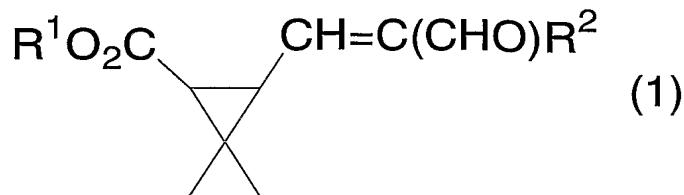
20

産業上の利用可能性

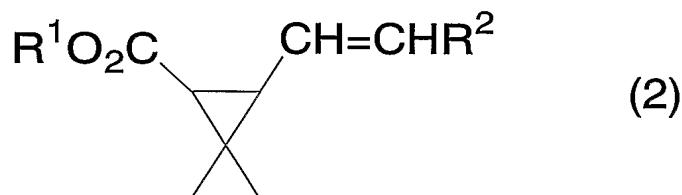
本発明によれば、ピレスロイド系家庭用防疫薬、殺虫剤等の合成中間体として重要な化合物である(1-アルケニル)シクロプロパン化合物を工業的に有利に製造することができる。

請求の範囲

1. 式(1)：

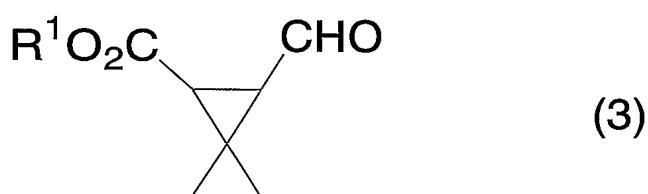


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。) で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物にパラジウム触媒を接触させることを特徴とする式(2)：



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ上記と同一の意味を表す。) で示される (1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

2. 式(1)で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物が、式(3)：



(式中、 R^1 は請求項1に記載のとおり。) で示されるホルミルシクロプロパン化合物と式(4)：



(式中、 R^2 は請求項1に記載のとおり。) で示されるアルデヒド化合物とを反応させて得られた (2-ホルミル-1-アルケニル) シク

ロプロパン化合物である請求項1に記載の製造方法。

3. R^1 が、直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～8の無置換のアラルキル基、または、フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基および炭素数2～3のアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数7～8のアラルキル基を表し、

5 R^2 が、直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、炭素数3～5のアルケニルまたは炭素数3～5のアルキニル基、

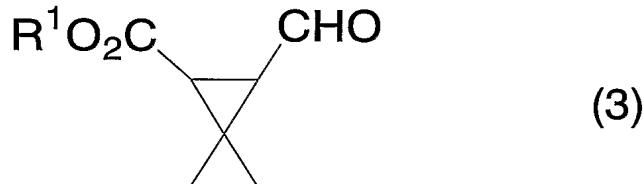
フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、

10 フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルケニル、またはフッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルキニル基である請求項1または2に記載の製造方法。

4. R^1 が直鎖状の炭素数1～4のアルキル基である請求項3に記載の製造方法。

5. 塩基の存在下に、式(3)：

15



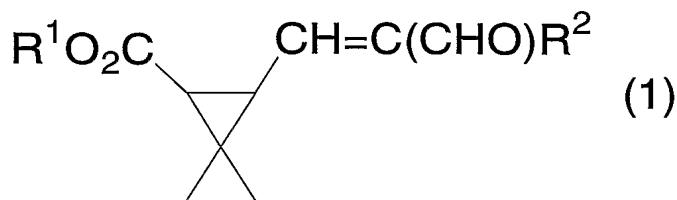
(式中、 R^1 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

20 で示されるホルミルシクロプロパン化合物と、式(4)：



(式中、 R^2 は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。)

25 で示されるアルデヒド化合物とを反応させることを特徴とする式(1)：



(式中、R¹ およびR² はそれぞれ上記と同一の意味を表す。)

で示される (2-ホルミル-1-アルケニル) シクロプロパン化合物の製造方法。

5. 塩基が1級または2級アミン化合物である請求項5に記載の製造法。

7. 酸の共存下に実施する請求項6に記載の製造方法。

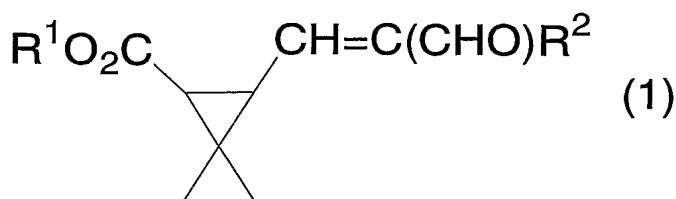
8. 酸がカルボン酸である請求項7に記載の製造方法。

9. 式(4)で示されるアルデヒド化合物がプロパナールである請求項5に記載の製造方法。

10. R¹が、直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1～10のアルキル基、
炭素数7～8の無置換のアラルキル基、または、
フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基および炭素数2～3
のアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数
7～8のアラルキル基を表し、
R²が、直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、炭素数3～5のア
ルケニル基または炭素数3～5のアルキニル基、
フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された直鎖状、分岐鎖
状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、
フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5の
アルケニル、またはフッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換され
た炭素数3～5のアルキニル基である請求項5に記載の製造方法。

11. R¹が直鎖状の炭素数1～4のアルキル基である請求項10に記載の製造方法。

12. 式(1)：



(式中、R¹ およびR² は、それぞれ同一または相異なって、水素原子、置換されていてもよ

いアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアルキニル基、置換されていてもよいアリール基または置換されていてもよいアラルキル基を表す。ただし、R²が水素原子またはメチル基を表すことはない。)で示される(2-ホルミル-1-アルケニル)シクロプロパン化合物。

5 13. R¹が、直鎖状、分枝鎖状もしくは環状の炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～8の無置換のアラルキル基、または、

フッ素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基および炭素数2～3のアルコキシアルキル基からなる群より選ばれる少なくともひとつの基で置換された炭素数7～8のアラルキル基を表し、

10 R²が、直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基および炭素数3～5のアルケニルもしくはアルキニル基、

フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状の炭素数1～7のアルキル基、

15 フッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルケニル、またはフッ素原子、フェニル基もしくは炭素数1～3のアルコキシ基で置換された炭素数3～5のアルキニル基である請求項12に記載の化合物。

14. R¹が直鎖状の炭素数1～4のアルキル基である請求項13に記載の化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl⁷ C07C67/343, 69/757//C07B61/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl⁷ C07C67/343, 69/757//C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CA (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A | JP 2004-307480 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 November, 2004 (04.11.04), Claims; examples & WO 2004/085376 A1 | 1-14 |
| A | JP 63-122661 A (Roussel Uclaf), 26 May, 1988 (26.05.88), Claims; examples & US 4879302 A | 1-14 |
| A | JP 56-113737 A (Roussel Uclaf), 07 September, 1981 (07.09.81), Claims; examples & US 4401673 A | 1-14 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 17 June, 2005 (17.06.05)

Date of mailing of the international search report
 05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C07C67/343, 69/757 // C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ C07C67/343, 69/757 // C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN)
CASREACT (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| P, A | JP 2004-307480 A (住友化学工業株式会社) 2004. 11. 04, 【特許請求の範囲】、【実施例】等 & WO 2004/085376 A1 | 1-14 |
| A | JP 63-122661 A (ルセルーユクラフ) 1988. 05. 26, 特許請求の範囲、実施例等 & US 4879302 A | 1-14 |
| A | JP 56-113737 A (ルセルーユクラフ) 1981. 09. 07, 特許請求の範囲、実施例等 & US 4401673 A | 1-14 |

〔C欄の続きにも文献が列挙されている。〕

〔パテントファミリーに関する別紙を参照。〕

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

菅原 洋平

電話番号 03-3581-1101 内線 3483